



DEUTSCHES
PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

24.08.72 US 283467

(35) Patentinhaber:

Société Française des Silicates Spéciaux Sifrance, Paris,
FR

(36) Vertreter:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr.von Pechmann, E., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

(61) Zusatz in: P 23 44 805.7

(72) Erfinder:

Wason, Satish Kumar, Churchville, Md., US; Heem, Peter
van der, Perryville, Md., US; Jurinski, Neil Bernard,
Churchville, Md., US

(56) Entgegenhaltungen:

DE-AS 14 67 019



*SiO₂ aus Alkalisilikatlösung (verglegt) m. Kies. v. 120 - 300 g/l
+ Säure u. konstantes pH - Wert*

(54) Verfahren zur Herstellung von gefällter amorpher Kieselsäure

Best Available Copy

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von gefällter amorpher Kieselsäure, bei dem eine wäßrige Alkalisilicatlösung mit einer Temperatur von 38 bis 103°C zur Ausfällung mit einer Säure und gleichzeitig mit Alkalisilicatlösung versetzt, der pH-Wert des Reaktionsmediums bis zur beendeten Ausfällung konstant gehalten, anschließend der pH-Wert des Reaktionsgemisches durch Zugabe von überschüssiger Säure herabgesetzt und die ausgefällte Kieselsäure isoliert, getrocknet und fein zerteilt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die vorgelegte Alkalisilicatlösung mit einer Konzentration von 120 bis 300 g/l zunächst bis zur beginnenden Ausfällung ansäuert und dann ohne Unterbrechung die Ausfällung unter gleichzeitiger Zugabe der Silicatlösung und Säure fortsetzt.

d.h. konstanter pH Wert

Nat-Natriu 2.5 — iner Verlauf

Es ist bekannt, gefällte, fein zerteilte und amorphe Kieselsäuren sowie bestimmte Alumosilicate vom Zeolith-Typ durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung eines Silicates mit einer Säure oder einem Salz der Säure, beispielsweise Aluminiumsulfat herzustellen. Derartige Produkte finden als Pigmente und Füllstoffe verschiedenster Art Verwendung. Beispiele für diese Produkte sowie die Verfahren zu ihrer Herstellung werden in den US-Patentschriften 27 39 073, 28 43 346 und 35 82 179 beschrieben.

Allgemein besitzen diese bekannten Pigmente ein hohes Wasser-Zurückhaltevermögen. Als Wasser-Zurückhaltung oder -Retention wird diejenige Menge Wasser bezeichnet, die in einem Filterkuchen nach dem Filtrieren der Reaktionsmasse und nach dem Waschen des Kuchens zurückgehalten und die durch den Wasserverlust beim Trocknen bei etwa 105°C bestimmt wird. Weiterhin weisen die bekannten Pigmente eine erhöhte Öleindickungszahl, niedrige Abriebzahl, hohe spezifische Oberfläche und geringe Dichte auf. Infolge dieser Eigenschaften, insbesondere der Ölzahl und der spezifischen Oberfläche finden diese Pigmente vielfache Verwendung in der Kautschukindustrie, der Anstrichmittelindustrie und der Papierindustrie und zwar unter anderem als Mittel zur Steuerung der Feuchtigkeit. Jedoch ist das erhöhte Wasser-Zurückhaltevermögen ein Nachteil, weil hierdurch die Filtrierzeiten und Trockenzeiten verlängert und damit die Herstellungskosten erhöht werden. Bei den bekannten Herstellungsverfahren für Kieselsäure-Pigmente liegt deshalb die Wasserzurückhalterate bei etwa 82%; dies bedeutet, daß 100 Teile gewaschener feuchter Filterkuchen nur 18 Teile trockenes Pigment liefern.

Nachfolgend wird als »Struktur« die Fähigkeit eines Kieselsäurematerials in Form eines feuchten Filterkuchens zur Wasserzurückhaltung bezeichnet. Deshalb werden Kieselsäuren, beispielsweise die oben beschriebenen bekannten gefällten Kieselsäuren, die sehr viel Wasser, beispielsweise 75 bis 85% zurückhalten können, Kieselsäuren mit hoher Struktur genannt. Produkte, die weniger als 75%, vorzugsweise etwa 50 bis 70% Wasser im feuchten Filterkuchen zurückhalten, werden als Kieselsäuren mit niederer Struktur bezeichnet.

Die Art und Beschaffenheit der als Endprodukt erhaltenen Kieselsäure hängt zum Teil von der Beschaffenheit der für die Herstellung eingesetzten

Silicatlösung ab. So wird allgemein angenommen, daß die gebräuchlicherweise eingesetzten Natriumsilicatlösungen mehr oder weniger stark polymerisiert sind, je nach dem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Natriumoxid, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Natriummetasilicat mit einem Molverhältnis von 1 besitzt überwiegend monomeren Charakter, während Wasserglas mit einem Molverhältnis von 3,3 gleichzeitig monomeren und polymeren Charakter besitzt. Das Verhältnis von Polymer zu Monomer im Silicatanion nimmt mit dem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zu. Jedoch bleibt bei Zugabe von Säure zu der Alkalisilicatlösung das Reaktionsgemisch klar, bis an einem bestimmten Punkt eine leichte Trübung auftritt; dieser Punkt wird Trübungs- oder Opaleszenzpunkt genannt. Wird mit der Säurezugabe fortgefahrt, so beginnt die Kieselsäure bzw. das SiO_2 -Pigment auszufallen, bis die gesamte Silicatlösung ausgefällt ist. Bei den aus den genannten US-Patentschriften bekannten Verfahren ändert sich der pH-Wert des Reaktionsgemisches in dem Maße, in dem Säure zugegeben wird und beträgt bei Reaktionsende allgemein 5,5 bis 6,5. Das Reaktionsgemisch wird dann filtriert, der Filterkuchen gewaschen und getrocknet mit allen Nachteilen, die durch das starke Zurückhalten von Wasser hervorgerufen werden.

Auch das Verfahren der DE-AS 14 67 019, bei dem der Fällungs-pH-Wert konstant gehalten wird, führt zu einer Kieselsäure mit hoher Struktur, die als Füllstoff in Elastomeren Verwendung findet. Der gewünschte pH-Wert wird durch Verdünnen der vorgelegten Alkalisilicatlösung eingestellt; dann werden zur Ausfällung gleichzeitig Säure und weitere Alkalisilicatlösung zugegeben. Beim Nacharbeiten des Beispiels 2 dieser Druckschrift wurde eine feinteilige Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Glühverlust bei 900°C von 82% erhalten. Der Glühverlust entspricht dem Wasserzurückhaltevermögen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Kieselsäure mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere einem geringen Zurückhaltevermögen für Wasser vor dem Trocknen bereit zu stellen.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Kieselsäuren mit geringem Zurückhaltevermögen für Wasser vor dem Trocknen dann erhalten werden, wenn nicht nur nach Zugabe von Säure zur Silicatlösung bis zum ersten Auftreten der Opaleszenz die Ausfällung der Kieselsäure bei konstantem pH-Wert erfolgt, sondern auch eine Alkalisilicatlösung bestimmter Konzentration bis zur beginnenden Ausfällung angesäuert und dann ohne Unterbrechung die Ausfällung unter gleichzeitiger Zugabe von Silicatlösung und Säure fortgesetzt wird.

Es hat sich vor allem gezeigt, daß man dabei durch Wahl unterschiedlicher Werte für den pH-Wert beim Ausfällen Kieselsäuren mit niederer Struktur erhalten kann, deren spezifische Oberflächen entweder groß oder klein sind und die zudem eine gleichmäßige Teilchengröße aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch näher bezeichnete Verfahren zur Herstellung von gefällter amorpher Kieselsäure mit verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sich vor allem durch ein geringes Zurückhaltevermögen für Wasser vor dem Trocknen und durch eine niedrige Öleindickungszahl auszeichnen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird allgemein folgendermaßen durchgeführt:
eine Alkalisilicatlösung in einer Konzentration von 120

bis 300 g/l wird zunächst in einem Reaktor bei einer Temperatur von etwa 38 bis 103°C, vorzugsweise von 65 bis 79°C vorgelegt. Die Temperaturen sowie die Einspeisungsmengen der Reaktionspartner und die Konzentrationen der Säurelösungen sind die gleichen, wie sie bei bekannten Verfahren eingehalten werden.

Der vorgelegten Silicatlösung wird die Säure oder das saure Mittel zugegeben, beispielsweise Schwefelsäure, bis zum ersten Auftreten einer leichten Trübung, die auch Opaleszenzpunkt genannt wird. In diesem Moment und ohne Unterbrechung der Reaktion zu irgendeinem Zeitpunkt beginnt man mit der gleichzeitigen Zugabe beider Reaktionspartner in Form eines Vorgemisches der wäßrigen Lösungen der Säure und des verbliebenen Anteils Silicat; die Einspeisung kann auch getrennt erfolgen. Die gleichzeitige Zugabe der beiden Reaktionspartner wird derart und mit solchen Mengen vorgenommen, daß der pH-Wert des Reaktionsmediums konstant bleibt, bis die Ausfällung der Kieselsäure beendet ist.

Wenn die Ausfällung beendet und die Gesamtmenge Silicat zugegeben worden ist, wird der pH-Wert des Reaktionsbreis durch Zugabe von überschüssiger Säure herabgesetzt. Darauf wird die Kieselsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt, gewaschen und getrocknet und fein zerteilt.

Vorzugsweise wird eine starke Mineralsäure wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gewählt; es können aber auch beliebige andere Säuren einschließlich der organischen Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure sowie Kohlensäure verwendet werden. Die Säure wird in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt, deren Konzentration von der Art der gewählten Säure abhängt.

Als Silicat wird ein Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilicat eingesetzt.

Mit Alkalisilicat werden hier alle üblichen Formen von Alkalisilicaten bezeichnet, wie z. B. die Metasilicate, Disilicate und Wasserglas. Vorteilhafterweise werden wasserlösliche Kaliumsilicate und Natriumsilicate verwendet, wobei die letzteren häufig aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt werden.

Vorzugsweise wird das Verfahren mit einem Natriumsilicat durchgeführt, dessen Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ etwa 1 bis 4 beträgt. Sehr vorteilhaft ist es, mit einem Natriumsilicat mit Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ von 2,3 bis 2,7 oder auch von 3,5 zu arbeiten.

Es genügt zwar, in den Reaktor zunächst nur etwa 1/4 des gesamten notwendigen Silicates vorzulegen; es hat sich aber gezeigt, daß man ein homogeneres Produkt erhält, wenn im Reaktor etwa die Hälfte bis zu 2/3 der Gesamtmenge Alkalisilicat vorgelegt wird. Die Restmenge Silicat wird dann gleichzeitig mit der Säure zugegeben, so daß die Reaktion bei praktisch konstantem pH-Wert erfolgt.

Es kann auch der zum Ausfällen gewählte pH-Wert verändert werden durch einfaches Ändern der Mengenverhältnisse von Säure zu Silicat; dieses einfache Mittel wird im Hinblick auf die technische Durchführung sehr geschätzt.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß man durch Wahl des pH-Wertes beim Ausfällen bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften des Endproduktes vorausbestimmen kann. Man erhält eine Kieselsäure mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche von beispielsweise über 100 m²/g, wenn man einen Fällungs-pH-Wert von über 10 wählt; am Ende der Ausfällung wird

der pH-Wert auf etwa 5 bis 5,5 herabgesetzt.

Eine Kieselsäure mit kleiner spezifischer Oberfläche erhält man durch Wahl eines Fällungs-pH-Wertes im Bereich von 8 bis 9,5; am Ende der Ausfällung wird der pH-Wert auf einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7 durch Zugabe überschüssiger Säure zurückgeführt. Die Säure muß jedoch vorsichtig zugegeben werden, um die Eigenschaften hinsichtlich der geringen spezifischen Oberfläche beizubehalten.

Die erfindungsgemäß hergestellte amorphe Kieselsäure findet Verwendung in Molekularsieben, in Anstrichmitteln als Trägermaterial und als Füllstoff. Sie ist aufgrund ihrer niedrigen Struktur auch als Poliermittel in Zahnpasten geeignet.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

In einem Reaktor mit Rührwerk wurden 133 l Wasserglaslösung enthaltend 150 g/l Natriumsilicat mit Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,5$ vorgelegt und auf 79°C erwärmt. Darauf wurde 11,4%ige Schwefelsäure in einer Menge von 3,2 l/min zugegeben, bis der pH-Wert $10,1 \pm 0,1$ betrug.

Von diesem Moment an wurden Säure und Silicatlösung zusammen und gleichzeitig zugegeben und zwar in einer Menge von 3,2 l/min bzw. 5,45 l/min, so daß der pH-Wert konstant bei 10,1 blieb. Nach 25 min wurde die Silicatzugabe unterbrochen, Säure im Überschuß zugegeben und die Herstellung bei pH 5,0 zuende geführt. Anschließend wurde filtriert, der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und zerteilt. Das erhaltene Produkt besaß eine spezifische Oberfläche von 110 m²/g und ein Wasserzurückhaltevermögen von nur 70%.

Das Beispiel wurde wiederholt mit der Abwandlung, daß der End-pH-Wert auf 3,2 gebracht wurde. Ein niedriger pH-Wert am Ende der Ausfällung bewirkte, daß man Produkte mit größerer spezifischer Oberfläche erhielt.

Beispiel 2

Es wurden 37,8 l der gleichen Silicatlösung wie in Beispiel 1 vorgelegt, und mit 11,4%iger Schwefelsäure in einer Menge von 0,45 l/min versetzt, bis die Kieselsäure begann auszufallen. In diesem Zeitpunkt betrug der pH-Wert des Reaktionsgemisches 10,1. Von nun an wurden gleichzeitig 3,45 l/min Säurelösung und 4,55 l/min Silicatlösung zugegeben und der pH-Wert konstant bei 9,0 gehalten.

Der pH-Wert wurde deshalb konstant bei 9,0 gehalten, um die Kieselsäureteilchen dicker werden zu lassen und ein starker poröses Endprodukt zu erhalten mit geringerer spezifischer Oberfläche und höherer Dichte als die bekannten Kieselsäuren. Die ausgefällt Kieselsäure wurde dann wie oben beschrieben weiter behandelt und aufgearbeitet mit der Ausnahme, daß der End-pH-Wert durch Zugabe eines Säureüberschusses auf 6 eingestellt wurde. Das Endprodukt besaß eine spezifische Oberfläche von 53 m²/g und ein Wasserzurückhaltevermögen von nur 64%.

In einem Wiederholungsversuch wurde der Fällungs-pH-Wert bei $9,9 \pm 0,1$ gehalten.

Beispiel 3

18,9 l Silicatlösung gemäß Beispiel 1 wurden wie dort vorgelegt und erwärmt und dann mit 10,5%iger Säure zersetzt, bis eine leichte Trübung oder Ausfällung auftrat. Darauf wurden gleichzeitig 18,9 l Silicatlösung

und 11,4%ige Säure in Mengen von 0,75 l/min und von 0,45 l/min zugegeben; schließlich wurde der pH-Wert auf 6,0 gebracht und das erhaltene Produkt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und vermahlen.

In einem ersten Wiederholungsversuch wurde mit der Abwandlung verfahren, daß 22,6 l Silicatlösung vorgelegt und zusammen mit der Säure 15,1 l Silicatlösung zugegeben wurden.

In einem zweiten Wiederholungsversuch wurde der erste Wiederholungsversuch dahingehend abgewandelt, daß die vorgelegte Menge Silicatlösung 26,3 l und die zusammen mit der Säure zugegebene Silicatmenge 11,35 l betrug.

Beispiel 4

Gemäß den allgemeinen Bedingungen der Beispiele 1 bis 3 wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, mit der Abwandlung, daß der Fällungs-pH-Wert auf unterschiedliche Werte von 6,5 bis 11,0 eingestellt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche waren praktisch

10

15

20

die gleichen wie in den Beispielen 1 bis 3. Es zeigte sich allerdings, daß man Produkte mit vorbestimmten Eigenschaften und Merkmalen herstellen kann. Alle Produkte besaßen ein geringeres Zurückhaltevermögen für Wasser als die bekannten gefällten Kieselsäuren, das in allen Fällen unterhalb von 75% lag. Außerdem bewirkte die Erhöhung des Fällungs-pH-Wertes eine Zunahme der spezifischen Oberfläche des Endproduktes.

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein Kieselsäure-Pigment nach bekannter Verfahrensweise hergestellt. Die Gesamtmenge Silicatlösung wurde bei nicht konstantem pH-Wert mit der Säure angesäuert, bis die Fällung beendet war. Das erhaltene Produkt besaß ein Wasserzurückhaltevermögen von 85% und war zudem nicht in dem Maße homogen wie die erfundungsgemäß hergestellten Produkte.

Best Available Copy